

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 2 0 日  
Date of Application:

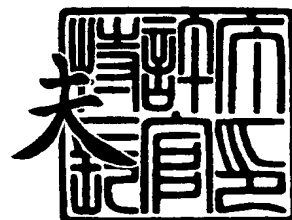
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 3 6 8 4 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 3 6 8 4 5 ]

出 願 人                      東 海 ゴ ム 工 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月    3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 1 8 7 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 TK14-84

【提出日】 平成14年11月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F16L 11/00

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

    【氏名】 池本 歩

【特許出願人】

    【識別番号】 000219602

    【氏名又は名称】 東海ゴム工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079382

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 西藤 征彦

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 026767

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9713251

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 可撓性ホース

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属蛇腹管の外周面に中間ゴム層が形成され、その外周に外面ゴム層が形成されてなる可撓性ホースであって、上記金属蛇腹管が、複数のリングが所定の間隔をおいて設けられてなる蛇腹構造を有するとともに、一のリングの径方向外側に位置する突起部と、それに隣接するリングの突起部間の溝の間隔が、溝の先端部では狭く、溝の谷部では広くなるように形成され、かつ上記中間ゴム層が、アクリル系ゴムおよびエチレンプロピレンジエン系ゴムの少なくとも一方を含有する低温で流動性のあるゴム組成物を用いて形成され、この中間ゴム層形成用のゴムが、上記蛇腹構造を形成しているリングの突起部間の溝の谷部にまで充填されていることを特徴とする可撓性ホース。

【請求項 2】 中間ゴム層と外面ゴム層の間に、補強糸層を形成してなる請求項 1 記載の可撓性ホース。

【請求項 3】 中間ゴム層が、レゾルシノール系化合物を用いて形成されている請求項 1 または 2 記載の可撓性ホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可撓性ホースに関するものであり、詳しくは、燃料ホース、エアーホース、エアコンホース、燃料電池車用ホース等に好適に用いられる可撓性ホースに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、自動車を取り巻く燃料ガスの蒸散規制は厳しくなっており、ホースからの燃料の蒸散量の大幅な低減が求められ、これに対応する低透過なホースが各種検討されている。このようなホースとしては、例えば、金属管ホースが使用されており、柔軟性の点から、金属管の少なくとも一部に蛇腹形状を有する金属蛇腹管ホースが採用されている。また、この金属蛇腹管ホースの、耐久性や振動

吸収性の向上を目的に、金属蛇腹管の表面にゴム層が形成され、その表面にワイヤーを編み組みしてなる補強糸層が形成されたホースが提案されている（例えば、特許文献1参照）。この金属蛇腹管の表面に形成されるゴム層としては、例えば、シリコンゴムが用いられ、振動吸収や摩擦による摩耗を防ぐ役割を果たしている。

#### 【0003】

##### 【特許文献1】

特開 2000-337572 号公報

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この特許文献1に記載のホースは、金属蛇腹管上に形成されるゴム層が、金属蛇腹管の蛇腹の山部と山部を結ぶ頂点上に設けられており、蛇腹の山部と山部の間に形成される谷部（溝部）にまでゴムが充填されていない。そのため、ゴム層が、金属蛇腹管の山部と点接触しているにすぎず、金属蛇腹管とゴム層との接着性が劣り、金属蛇腹管とゴム層の界面にずれが生じ、ホースの耐久性が劣る等の難点がある。また、このように、蛇腹の谷部（溝部）にゴムが充填されていない状況で、ホースの内圧が高くなると、蛇腹の山部が幅方向に広がったり、谷部が潰れたりして変形するため、ホースの柔軟性や伸縮性が低下したり、ホースの耐久性が劣る等の難点がある。特に、近年、金属蛇腹管ホースは、ホースの耐久性の向上等を目的に、蛇腹の山部と山部との間隔（ピッチ）を縮小する傾向にあり、蛇腹の谷部（溝部）へのゴムの充填がより一層困難な状況となりつつある。さらにまた、上記特許文献1に記載されているように、ゴム層にシリコンゴムを用いた場合、このシリコンゴムは、ワイヤー等の補強糸層との接着性が不十分であるため、ゴム層と補強糸層の界面にずれが生じやすく、ホースの耐久性が劣るという難点もある。この場合、シリコンゴム層と補強糸層の界面に接着剤を塗布する等の方法も考えられるが、工程数が多くなるとともに、接着剤の使用によって環境面やコストの点でも不利になる。

#### 【0005】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、層間接着性、耐久性に優れ

た可撓性ホースの提供をその目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明の可撓性ホースは、金属蛇腹管の外周面に中間ゴム層が形成され、その外周に外面ゴム層が形成されてなる可撓性ホースであって、上記金属蛇腹管が、複数のリングが所定の間隔をおいて設けられてなる蛇腹構造を有するとともに、一のリングの径方向外側に位置する突起部と、それに隣接するリングの突起部間の溝の間隔が、溝の先端部では狭く、溝の谷部では広くなるように形成され、かつ上記中間ゴム層が、アクリル系ゴムおよびエチレン-プロピレン-ジエン系ゴムの少なくとも一方を含有する低温で流動性のあるゴム組成物を用いて形成され、この中間ゴム層形成用のゴムが、上記蛇腹構造を形成しているリングの突起部間の溝の谷部にまで充填されているという構成をとる。

#### 【0007】

すなわち、この発明者は、層間接着性、耐久性に優れた可撓性ホースを得るべく、金属蛇腹管の表面に形成する中間ゴム層用材料を中心に鋭意研究を重ねた。その結果、アクリル系ゴムおよびエチレン-プロピレン-ジエン系ゴムの少なくとも一方を含有する低温で流動性のあるゴム組成物を用いると、蛇腹の山部と山部との間の間隔（ピッチ）を狭くした場合でも、金属蛇腹管の蛇腹の谷部（溝部）にまでゴムを十分に充填することができるようになり、金属蛇腹管と中間ゴム層の層間接着性が向上し、界面のずれを抑制できるため、ホースの耐久性が向上することを見だし、本発明に到達した。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

#### 【0009】

本発明の可撓性ホースは、例えば、図1に示すように、金属蛇腹管1の外周面に中間ゴム層2が形成され、その外周面に補強糸層3が形成され、さらにその外周面に外面ゴム層4が形成されて構成されている。

**【0010】**

本発明における金属蛇腹管 1 は、複数のリング 5 が所定の間隔をおいて設けられてなり、各リング 5 の径方向外側に位置する突起部（山部） 6 と、突起部 6 間にできる溝（谷部） 7 とが交互に連続してなる蛇腹構造であり、溝が螺旋状につながったスパイラル構造ではない。このように、本発明の金属蛇腹管 1 が、スパイラル構造ではなく、溝が一個一個独立した独立構造を採用するのは、スパイラル構造に比べて、耐久性や柔軟性に優れるからである。

**【0011】**

本発明においては、各リング 5 の突起部 6 間にできる溝 7 の間隔（ピッチ）が、溝 7 の先端部（山部） 8 では狭く、溝 7 の谷部（底部） 9 では広くなるように形成されている。このようにすると、中間ゴム層 2 用材料を溝 7 の谷部 9 にまで十分に充填しやすくなるため、中間ゴム層 2 と金属蛇腹管 1 の層間接着性が向上し、界面のずれを防止できる結果、ホースの耐久性が向上するようになる。

**【0012】**

この溝 7 の先端部 8 の間隔（ピッチ）は、0.1～1.0 mm の範囲内が好ましく、特に好ましくは 0.2～0.8 mm 程度である。

**【0013】**

本発明における金属蛇腹管 1 は、前述の蛇腹構造を金属管の少なくとも一部に備えていればよく、金属管の全部が蛇腹構造であるものに限定されるわけではない。すなわち、金属蛇腹管 1 の少なくとも一部に、前述の蛇腹構造を備えていれば、本発明の作用効果を得ることができるからである。

**【0014】**

このような金属蛇腹管 1 を形成する金属材としては、例えば、鉄、鉄合金（SUS 等）、アルミニウム、アルミニウム合金等があげられる。これらのなかでも、柔軟性や耐食性の点で、SUS が好適に用いられる。

**【0015】**

また、金属蛇腹管 1 の厚みは、通常、0.1～1.5 mm の範囲内であり、好ましくは 0.15～1.0 mm の範囲内である。

**【0016】**

このような金属蛇腹管 1 の表面に形成される中間ゴム層 2 用材料としては、アクリル系ゴムおよびエチレン-プロピレン-ジエン系ゴム (EPDM) の少なくとも一方を含有する低温で流動性のあるゴム組成物が用いられる。

### 【0017】

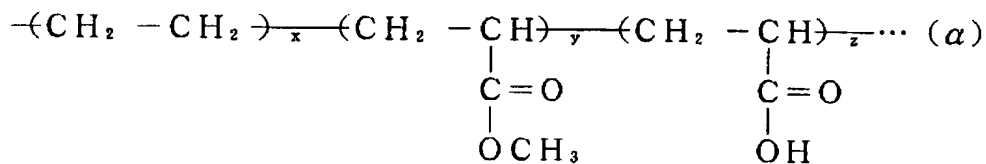
本発明において、「低温で流動性のあるゴム組成物」とは、ゴム組成物の 10℃での粘度 (MV) が 10～55、好ましくは 15～45であることを意味する。

### 【0018】

まず、アクリル系ゴムとしては、パーオキサイド加硫が可能なものが好ましく、具体的には、分子構造中に、下記の構造単位 ( $\alpha$ ) もしくは ( $\beta$ ) を有するエチレン-アクリル酸エステル共重合体が用いられる。

### 【0019】

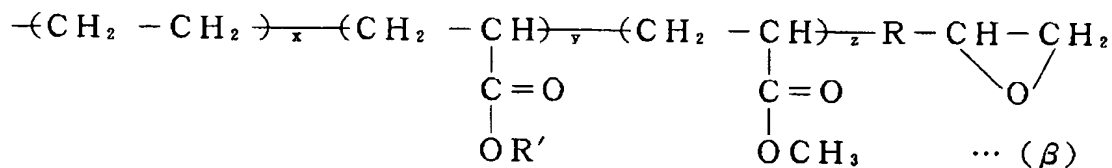
#### 【化 1】



[式中、x, y および z は、それぞれ正数を示す。]

### 【0020】

#### 【化 2】



[式中、x, y および z は、それぞれ正数を示し、R は 2 価の有機基を示し、R' は 1 価の有機基を示す。]

### 【0021】

上記構造単位 ( $\alpha$ ) においては、カルボキシル基が架橋基となる。また、構造

単位 ( $\beta$ ) においては、末端のエポキシ基が架橋基となる。この構造単位 ( $\alpha$ ) を分子構造中に有するエチレン-アクリル酸エステル共重合体としては、具体的には、デュポン社製の VAMAC-G 等があげられる。また、構造単位 ( $\beta$ ) を分子構造中に有するエチレン-アクリル酸エステル共重合体としては、具体的には、電気化学工業社製のデンカ ER 等があげられる。

#### 【0022】

つぎに、EPDM としては、特に限定はないが、ヨウ素価が 6 ~ 30 の範囲、エチレン比率が 48 ~ 70 重量% の範囲のものが好ましく、ヨウ素価が 10 ~ 24 の範囲、エチレン比率が 50 ~ 65 重量% の範囲のものが特に好ましい。

#### 【0023】

この EPDM に含まれるジエン系モノマー (第 3 成分) としては、特に限定はないが、炭素数 5 ~ 20 のジエン系モノマーが好ましく、具体的には、1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、2, 5-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、1, 4-オクタジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン (DCP)、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB)、5-ブチリデン-2-ノルボルネン、2-メタリル-5-ノルボルネン、2-イソプロペニル-5-ノルボルネン等があげられる。これらジエン系モノマー (第 3 成分) のなかでも、ジシクロペンタジエン (DCP)、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) が好ましい。

#### 【0024】

本発明においては、先に述べた、アクリル系ゴムおよび EPDM の少なくとも一方とともに、レゾルシノール系化合物を用いることが好ましい。このように特定のゴムとともにレゾルシノール系化合物を併用すると、接着性が向上し、特に接着剤を必要としないため好ましい。

#### 【0025】

このレゾルシノール系化合物としては、主に接着剤として作用するものであれば特に限定はなく、例えば、変性レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン、レゾルシン・ホルムアルデヒド (RF) 樹脂等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。これらのなかでも、蒸散性、吸湿性、ゴ



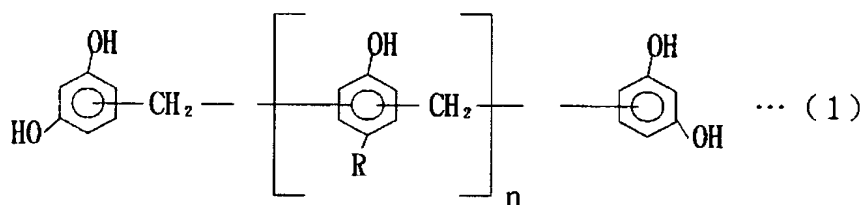
ムとの相溶性の点で、変性レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂が好適に用いられる。

【0026】

この変性レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂としては、例えば、下記の一般式(1)～(3)で表されるものがあげられる。このなかでも、一般式(1)で表されるものが特に好ましい。

【0027】

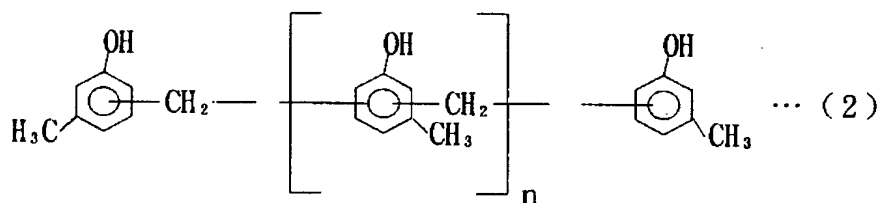
【化3】



〔式中、Rは炭化水素基を示し、nは0もしくは正数である。〕

【0028】

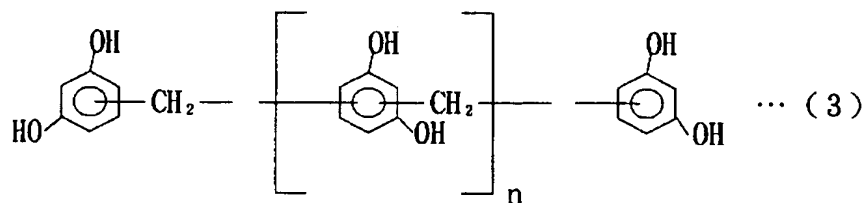
【化4】



〔式中、nは0もしくは正数である。〕

【0029】

## 【化5】



〔式中、 $n$ は0もしくは正数である。〕

## 【0030】

一般式(1)～(3)において、 $n$ は0もしくは正数を示すが、好ましくは $n=0\sim3$ である。

## 【0031】

また、レゾルシノール系化合物の配合割合は、接着性等の点から、上記特定のゴム100重量部(以下「部」と略す)に対して、0.1～10部の範囲内が好ましく、特に好ましくは0.5～5部の範囲内である。

## 【0032】

なお、中間ゴム層2用材料であるアクリル系ゴムやEPDMの加硫剤としては、特に限定はないが、過酸化物加硫剤が好適に用いられる。

## 【0033】

この過酸化物加硫剤としては、例えば、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、1,1-ジ-*t*-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジベンゾイルペルオキシヘキサン、*n*-ブチル-4,4'-ジ-*t*-ブチルペルオキシバレレート、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルペルオキシ-ジイソプロピルベンゼン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルペルオキシヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルペルオキシヘキシン-3等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、臭気が問題ない点で、ジ-*t*-ブチルペルオキシ-ジイソプロピルベンゼンが好適に用いられる。

**【0034】**

また、過酸化合物加硫剤の配合割合は、上記特定のゴム100部に対して、1.5～20部の範囲内が好ましい。すなわち、過酸化合物加硫剤が1.5部未満であると、架橋が不十分で、ホースの強度に劣り、逆に過酸化合物加硫剤が20部を超えると、硬くなりすぎ、ホースの柔軟性に劣る傾向がみられるからである。

**【0035】**

なお、中間ゴム層2用材料としては、特定のゴムとともに、補強剤、プロセスオイル、可塑剤、老化防止剤、加工助剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、白色充填剤、反応性モノマー、発泡剤等を必要に応じて適宜配合しても差し支えない。

**【0036】**

この補強剤としては、例えば、カーボンブラック、ホワイトカーボン等があげられる。

**【0037】**

また、可塑剤としては、例えば、フタル酸ジオクチル(DOP)、フタル酸ジ-n-ブチル(DBP)等のフタル酸系可塑剤、ジブチルカルビトールアジペート、ジオクチルアジペート(DOA)等のアジピン酸系可塑剤、セバシン酸ジオクチル(DOS)、セバシン酸ジブチル(DBS)等のセバシン酸系可塑剤等があげられる。

**【0038】**

また、老化防止剤としては、例えば、カルバメート系老化防止剤、フェニレンジアミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤、ジフェニルアミン系老化防止剤、キノリン系老化防止剤、ワックス類等があげられる。

**【0039】**

また、加工助剤としては、例えば、ステアリン酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、炭化水素樹脂等があげられる。

**【0040】**

また、加硫促進剤としては、例えば、チアゾール系促進剤、チウラム系促進剤、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(CBS)、ジベンゾチアジルジスルフィド(MBTS)、2-メルカプトベンゾチアゾール(M

BT)、テトラメチルチウラムモノスルフィド (TMTM) 等のスルフェンアミド系促進剤等があげられる。

#### 【0041】

この加硫促進助剤としては、例えば、酸化亜鉛、活性亜鉛華、酸化マグネシウム等があげられる。

#### 【0042】

本発明において、補強糸層 3 を形成する補強糸としては、特に限定はなく、例えば、アラミド (芳香族ポリアミド) 糸、ナイロン 6, ナイロン 66 等のナイロン (ポリアミド) 糸、レーヨン糸、ポリエチレンテレフタレート (PET) 糸、ワイヤー等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。これらのなかでも、耐熱性に優れる点で、アラミド糸、ワイヤーが好適に用いられる。

#### 【0043】

このような補強糸の編み組み方法は、特に限定はなく、例えば、スパイラル編み、ブレード編み等があげられる。

#### 【0044】

補強糸層 3 の外周面に形成される外面ゴム層 4 用材料としては、特に限定はないが、例えば、EPDM、クロロプレンゴム (CR)、ブチルゴム (IIR)、ハロゲン化ブチルゴム (Cl-IIR、Br-IIR)、塩素化ポリエチレンゴム (CPE)、イソプレンゴム (IR)、ウレタンゴム、エピクロロヒドリンゴム (ECO)、アクリルゴム等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。

#### 【0045】

なお、この外面ゴム層 4 用材料としては、加工助剤、老化防止剤、補強剤、プロセスオイル、可塑剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、加硫遅延剤、充填剤等を必要に応じて適宜配合しても差し支えない。

#### 【0046】

この加硫剤としては、例えば、硫黄、モルホリン、ジスルフィド等の硫黄化合物、有機過酸化物、エチレンチオウレア等があげられる。

## 【0047】

また、加硫遅延剤としては、例えば、N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド等があげられる。

## 【0048】

また、充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、タルク等があげられる。

## 【0049】

前記図1に示した本発明の可撓性ホースは、例えば、つぎのようにして作製することができる。すなわち、まず、先に述べたような蛇腹構造を有する金属蛇腹管1を準備し、この金属蛇腹管1の管内にマンドレルを挿入する。つぎに、特定のゴム（アクリル系ゴムもしくはEPDM）、およびレゾルシノール系化合物や過氧化物加硫剤等を必要に応じて配合してなる、低温で流動性のある中間ゴム層2用材料を調製する。この中間ゴム層2用材料を100℃程度に加熱して流動性をアップさせた後、上記金属蛇腹管1の表面に、押し出し成形もしくはプレス加工、インジェクション成形する。その後、この中間ゴム層2の外周面に、補強糸をスパイラル状に巻き付けて補強糸層3を形成する。ついで、この補強糸層3の外周面に、外面ゴム層4用材料を押し出し成形した後、これを160℃程度の温度で加熱してゴムを本加硫させ、マンドレルを抜き取ることにより、金属蛇腹管1の外周面に中間ゴム層2が形成され、その外周面に補強糸層3が形成され、さらにその外周面に外面ゴム層4が形成されてなる可撓性ホース（図1参照）を作製することができる。このようにして、金属蛇腹管1の溝7の底部9にまで、中間ゴム層2用材料が十分に充填されてなる可撓性ホースを形成することができる。

## 【0050】

このようにして得られる可撓性ホースの寸法は、特に限定されるものではなく、内径は、通常、5～25mm程度である。また、ホースを構成する各層の厚みも、各層の目的とする機能が十分に達成され得るような範囲内であれば特に限定はなく、例えば、中間ゴム層2の厚みは、通常、0.1～4mm程度であり、外面ゴム層4の厚みは、通常、0.8～4mm程度である。ここで、この中間ゴム

層 2 の厚みは、金属蛇腹管 1 の突起部 6 の先端から補強糸層 3 までの厚みをいい、突起部 6 間の溝 7 に充填されているゴムの厚みは含まない趣旨である。

#### 【0051】

なお、本発明の可撓性ホースは、前記図 1 に示した構成に限定されるものではなく、例えば、中間ゴム層 2 と外面ゴム層 4 の間にさらに別のゴム層を形成したり、中間ゴム層 2 と外面ゴム層 4 の間の補強糸層 3 を省略しても差し支えない。

#### 【0052】

本発明の可撓性ホースは、極めて低透過性能に優れていることから、燃料ホース、エアーホース、エアコンホース、燃料電池車用ホース（メタノール燃料ホース、水素燃料ホース）等の自動車用ホースに好適に用いることができる。

#### 【0053】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

#### 【0054】

##### 【実施例 1】

##### 〔中間ゴム層用材料の調製〕

アクリル系ゴムとして、前記の構造単位（ $\alpha$ ）を分子構造中に有するエチレン-アクリル酸エステル共重合体（デュポン社製、VAMAC-G）〔粘度（MV）：15/100℃〕100部と、加工助剤であるステアリン酸（花王社製、ルーナック S30）1部と、加工助剤（ライオン・アクゾ社製、アーミン 18D）0.5部と、加工助剤（東洋化学社製、フォスファノール RL210）2部と、カーボンブラック（東海カーボン社製、シースト SO）40部と、レゾルシノール系化合物（住友化学工業社製、スミカノール 620）1部と、老化防止剤（ユニロイヤル社製、ナウガード 445）2部とをバンバリーミキサーで混練し、その後、メラミン樹脂（住友化学工業社製、スミカノール 507A）0.77部と、過酸化物加硫剤（日本油脂社製、ペロキシモン F-40）4.2部と、反応性ポリマー（日本化成社製、TAIC）1部とを配合し、ロールで混練して、中間ゴム層用材料を調製した。この中間ゴム層用材料の 100℃での粘度（MV）は、35であった。

#### 【0055】

## 〔外面ゴム層用材料の調製〕

EPDM（住友化学工業社製、エスプレン501A）100部と、加工助剤であるステアリン酸（花王社製、ルーナックS30）1部と、加硫促進助剤である酸化亜鉛（三井金属鉱業社製、酸化亜鉛2種）3部と、カーボンブラック（東海カーボン社製、シーストSO）100部と、プロセスオイル（出光興産社製、ダイアナプロセスPW-380）60部とをバンバリーミキサーで混練し、その後、加硫促進剤であるテトラメチルチウラムジスルフィド（三新化学社製、サンセラーTT）0.75部と、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛（三新化学社製、サンセラーPZ）0.75部と、メルカプトベンゾチアゾール（三新化学社製、サンセラーM）0.5部と、加硫剤である硫黄1.5部とを配合し、ロールで混練して、外面ゴム層用材料を調製した。

## 【0056】

## 〔可撓性ホースの作製〕

まず、先に述べたような蛇腹構造を有する金属蛇腹管を準備し、この金属蛇腹管の管内にマンドレルを挿入した。つぎに、先に調製した中間ゴム層用材料を、100℃程度に加熱して流動性をアップさせた後、上記金属蛇腹管の表面に、押し出し成形した。その後、この中間ゴム層の外周面に、補強糸（アラミド糸）を巻き付けて補強糸層を形成した。ついで、この補強糸層の外周面に、先に調製した外面ゴム層用材料を押し出し成形した後、これを160℃程度で45分間加熱してゴムを本加硫させ、マンドレルを抜き取ることにより、金属蛇腹管の外周面に中間ゴム層が形成され、その外周面に補強糸層が形成され、さらにその外周面に外面ゴム層が形成されてなる可撓性ホース（内径6mm）を作製した。

## 【0057】

## 【実施例2】

## 〔中間ゴム層用材料の調製〕

EPDM〔住友化学工業社製、エスプレン5754、粘度（MV）：30／100℃〕100部と、レゾルシノール系化合物として前記一般式（1）で表される変性レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂（住友化学工業社製、スミカノール620）1部と、エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェ

ルエポキシ社製、エピコート 828) 5 部と、カーボンブラック (東海カーボン社製、シースト SO) 100 部と、プロセスオイル (出光興産社製、ダイアナプロセス PW-380) 60 部とをバンバリーミキサーで混練し、その後、過酸化物加硫剤としてジ-tert-ブチルペルオキシジイソプロピルベンゼン (日本油脂社製、ペロキシモン F-40) 4.2 部と、反応性モノマー (精工化学社製、ハイクロス ED-P) 1 部と、メラミン樹脂としてホルムアルデヒド・メラミン重合物のメチル化物 (住友化学工業社製、スミカノール 507A) 0.77 部とを配合し、ロールで混練して、中間ゴム層用材料を調製した。この中間ゴム層用材料の 100℃での粘度 (MV) は、38 であった。

#### 【0058】

##### 〔可撓性ホースの作製〕

上記中間ゴム層用材料を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、可撓性ホースを作製した。

#### 【0059】

##### 【比較例】

中間ゴム層用材料として、シリコーンゴム (東レ・ダウ・コーニングシリコーン社製、SE1187U) を準備した。この中間ゴム層用材料の 100℃での粘度 (MV) は、25 であった。そして、このシリコーンゴムを用いる以外は、実施例 1 と同様にして、可撓性ホースを作製した。

#### 【0060】

このようにして得られた実施例品および比較例品の可撓性ホースを用いて、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表 1 に併せて示した。

#### 【0061】

##### 〔接着性〕

各ホースから、中間ゴム層と補強糸層の積層構造を切り出し、これを引張試験機 (JIS B 7721) に取り付けて、ゴム層側を固定して補強糸層側を毎分 50 mm の速度で引張り、接着力 (kg/25 mm) を測定した。また、その際に補強糸層とゴム層との剥離状態も目視により観察し、ゴム層が破壊したもの



を○、補強糸層とゴム層の界面が剥離したものを×として評価した。

### 【0 0 6 2】

#### 〔耐久性〕

各ホースを用いて、ホイップ試験により、耐久性の評価を行った。すなわち、図 2 に示すように、試験長（ホース長）3 0 0 mm のホース 1 1 の一旦 1 2 を固定し、振り幅± 5 mm、圧力 3 . 5 MP a、試験温度 1 3 0 ℃ の条件で、1 0 0 時間ホイップ試験を行った。評価は、ホースに亀裂がない場合を○、亀裂がある場合を×とした。

### 【0 0 6 3】

【表 1】

	実 施 例		比較例
	1	2	
接着力 (k g / 2 5 mm)	2 . 8	2 . 5	0 . 1
剥離状態	○	○	×
耐久性	○	○	×

### 【0 0 6 4】

上記結果から、全実施例品は、中間ゴム層と補強糸層の接着性に優れるとともに、金属蛇腹管と中間ゴム層の界面にずれもなく耐久性に優れていることがわかる。

### 【0 0 6 5】

これに対して、比較例品は、中間ゴム層にシリコーンゴムを用いているため、補強糸層との接着性が不十分であることがわかる。また、低粘度のシリコーンゴムは、押し出し性が悪く、中間ゴム層と金属蛇腹管の接着性も悪いため、界面にずれが生じる結果、耐久性に劣るものと思われる。

### 【0 0 6 6】

#### 【発明の効果】

以上のように、本発明の可撓性ホースは、中間ゴム層用材料として、アクリル

系ゴムおよびエチレン-プロピレン-ジエン系ゴム（EPDM）の少なくとも一方を含有する低温で流動性のあるゴム組成物を用いているため、この特定のゴムが、上記蛇腹構造を形成しているリングの突起部間の溝の谷部にまで十分に充填されている。その結果、金属蛇腹管と中間ゴム層との接着性に優れ、界面のずれを抑制できるため、ホースの耐久性が向上する。また、上記金属蛇腹管が、リングの突起部間の溝の間隔（ピッチ）が、溝の先端部では狭く、溝の谷部では広くなるように形成された蛇腹構造を備えているため、中間ゴム層用材料を溝の谷部にまで十分に充填することが可能となるとともに、突起部間の溝の間隔（ピッチ）を狭くしているため、ホースの耐久性、伸縮性、柔軟性等がさらに向上する。

#### 【0067】

また、中間ゴム層と外面ゴム層の間に、補強糸層を形成すると、ホースの耐久性がより向上するようになる。

#### 【0068】

また、上記特定のゴムとともに、レゾルシノール系化合物を用いて中間ゴム層を形成すると、中間ゴム層と、その内周面側にある金属蛇腹管との接着性、もしくは中間ゴム層と、その外周面側にある補強糸との接着性が向上するようになる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の可撓性ホースの要部を示す断面図である。

##### 【図2】

耐久性の評価に用いるホイップ試験の説明図である。

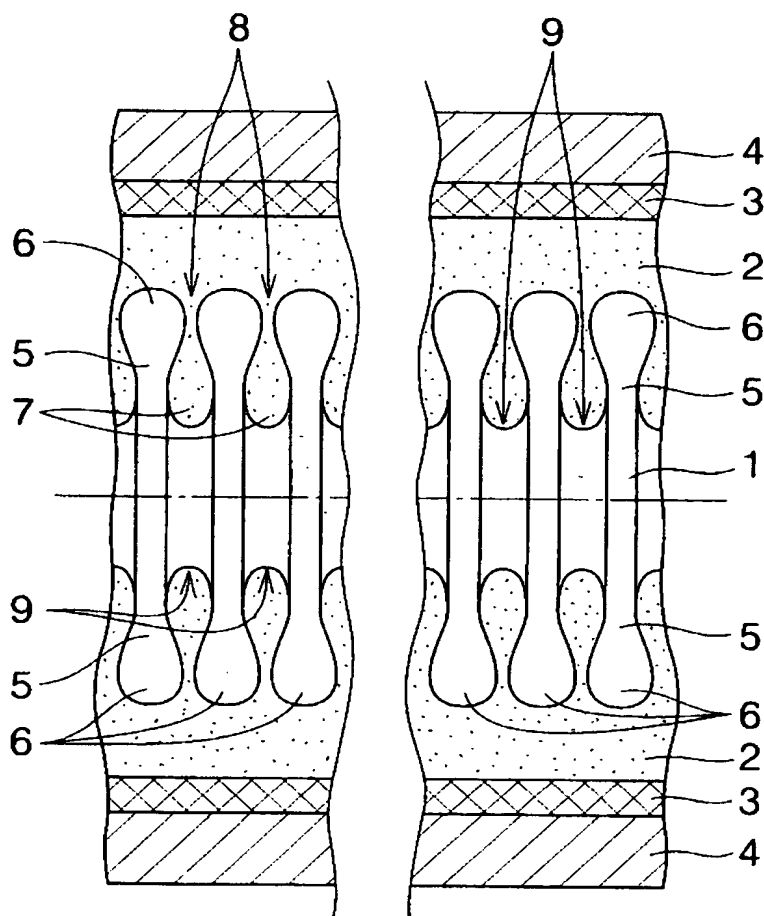
#### 【符号の説明】

- 1 金属蛇腹管
- 2 中間ゴム層
- 3 補強糸層
- 4 外面ゴム層
- 5 リング
- 6 突起部

- 
- 7 溝  
8 先端部  
9 谷部

【書類名】 図面

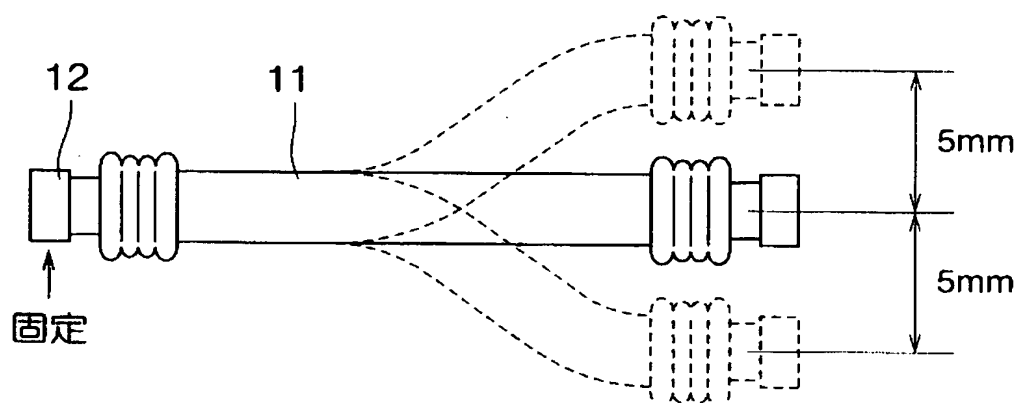
【図 1】



1: 金属蛇腹管  
2: 中間ゴム層  
3: 補強糸層  
4: 外面ゴム層  
5: リング

6: 突起部  
7: 溝  
8: 先端部  
9: 谷部

【図 2】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】**層間接着性、耐久性に優れた可撓性ホースを提供する。

**【解決手段】**金属蛇腹管 1 の外周面に中間ゴム層 2 が形成され、その外周に外面ゴム層 4 が形成されてなる可撓性ホースであって、上記金属蛇腹管 1 が、複数のリング 5 が所定の間隔をおいて設けられてなる蛇腹構造を有するとともに、一のリング 5 の径方向外側に位置する突起部 6 と、それに隣接するリング 5 の突起部 6 間の溝 7 の間隔が、溝 7 の先端部 8 では狭く、溝 7 の谷部 9 では広くなるように形成され、かつ上記中間ゴム層 2 が、アクリル系ゴムおよびエチレン-プロピレンジエン系ゴムの少なくとも一方を含有する低温で流動性のあるゴム組成物を用いて形成され、この中間ゴム層 2 形成用のゴムが、上記蛇腹構造を形成しているリング 5 の突起部 6 間の溝 7 の谷部 9 にまで充填されている。

**【選択図】** 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 3 6 8 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 1 9 6 0 2 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 1 月 1 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

愛知県小牧市東三丁目 1 番地

氏 名

東海ゴム工業株式会社